

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-261128

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)11月21日

H 01 L 21/027  
G 03 F 7/427124-2H  
2104-4M

H 01 L 21/30

3 6 1 R

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑭ 発明の名称 有機硬化膜の除去方法

⑯ 特 願 平2-59419

⑰ 出 願 平2(1990)3月9日

⑱ 発 明 者 小 笠 原 譲 二 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号 住友精化株式会社内

⑲ 発 明 者 唐 木 正 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号 住友精化株式会社内

⑳ 発 明 者 中 本 信 也 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

㉑ 出 願 人 住友精化株式会社 兵庫県加古郡播磨町官西346番地の1

㉒ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目7番1号

㉓ 出 願 人 日本電気環境エンジニアリング株式会社 東京都港区三田1丁目4番28号

㉔ 代 理 人 弁理士 牧野 逸郎  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

有機硬化膜の除去方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 有機硬化膜が形成された基板を有機剥離剤に浸漬して、上記有機硬化膜を基板から剥離し、次いで、液化ガス又は亜臨界状態を含む超臨界ガスに上記基板を接触させて、基板に付着している上記剥離剤、有機硬化膜の剥離残渣及びその他の汚染物質を除去することを特徴とする有機硬化膜の除去方法。

(2) 有機剥離剤が芳香族化合物を含有することを特徴とする請求項第1項記載の有機硬化膜の除去方法。

(3) 液化ガス又は亜臨界状態を含む超臨界ガスが炭酸ガスであることを特徴とする請求項第1項記載の有機硬化膜の除去方法。

(4) 液化ガス又は亜臨界状態を含む超臨界ガスに基板を2～15分間接触させることを特徴とする請求項第1項記載の有機硬化膜の除去方法。

(5) 基板が半導体ウエハーであり、有機硬化膜がホトレジスト膜であることを特徴とする請求項第1項記載の有機硬化膜の除去方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、有機硬化膜が形成されている基板からその有機硬化膜を除去する方法に関し、特に、ホトレジスト膜を形成した半導体ウエハーから有機剥離剤を用いて、その有機硬化膜を剥離した後、その半導体ウエハーに付着残存している上記剥離剤、有機硬化膜の剥離残渣及びその他の汚染物質を洗浄除去する方法に関する。

## 従来の技術

標準的なLSIの製造においては、シリコン単結晶板上にSiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、アルミニウム等からなる薄膜が形成された後、その表面にホトレジストが塗布されて、リソグラフィー、エッチング等の工程を経て、薄膜上に所定のパターンが形成され、次いで、上記ホトレジスト膜が剥離除去され、洗浄にされて後、不純物が導入される。

上記ホトレジスト膜を除去するには、従来、例えば、熱硫酸、硫酸又は過酸化水素のような強力な酸化剤にてホトレジスト膜を溶解させる方法が知られている。しかし、かかる方法によれば、ウエハー表面に破損や損傷を与えたり、或いは剝離剤である酸化剤中にホトレジスト膜成分が溶解するために、剝離剤としての効力が薄れ、剝離剤の寿命が短くなるほか、再使用が困難である等の問題を有する。また、ホトレジスト膜の下地材料を侵すおそれもある。

そこで、ホトレジスト膜の下地材料の耐薬品性を考慮して、フェノール系有機溶剤やハロゲン系有機溶剤を剝離剤として用いて、下地材料を侵すことなく、ホトレジスト膜を剝離除去する方法も知られている。しかし、このように、有機剝離剤を用いる方法は、有機溶剤によつては、毒性を有するために、安全衛生上、好ましくなく、更に、環境保全対策のために、多大の費用を必要とする。

他方、近年、石英結晶やポリイミド等の固体重合体を含む固体物品の表面を洗浄する方法として、

特許出願公表昭和59年502137号公報には、このような固体物品の表面に炭酸ガスのような超臨界ガスを接触させて、表面を洗浄する方法が提案されており、更に、特開昭60-192333号公報には、ホトレジスト膜が形成された半導体ウエハーに液化ガス又は超臨界ガスを接触させた後、上記ガスの温度や圧力条件を変動させ、ガスを膨張させて、その膨張力を利用して、ホトレジスト膜を半導体ウエハーから剝離除去する方法も提案されている。しかし、このような方法では、ホトレジスト膜の剝離除去に長時間を要するのみならず、ホトレジスト膜が完全に剝離されず、得られる素子の特性に有害な影響を与え、また、その歩留りを低下させる。

#### 発明が解決しようとする課題

本発明は、基板上に形成された有機硬化膜、特に、半導体ウエハー上に形成されたホトレジスト膜の従来の剝離除去方法における上記した問題を解決するためになされたものであつて、基板から有機硬化膜を短時間で容易に完全に除去する方法

を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

本発明による有機硬化膜の除去方法は、有機硬化膜が形成された基板を有機剝離剤に浸漬して、上記有機硬化膜を基板から剝離し、次いで、液化ガス又は亜臨界状態を含む超臨界ガスに上記基板を接触させて、基板に付着している上記剝離剤、有機硬化膜の剝離残渣及びその他の汚染物質を除去することを特徴とする。

本発明において、亜臨界ガスとは、圧力-温度状態図において臨界点付近の状態にあるガスをいい、この領域では、ガスは、物性的に不安定な状態であるので、超臨界ガスとは区別される。

超臨界ガスとは、圧力-温度状態図において、臨界温度以上であつて、且つ、臨界圧力以上の状態にあるガスをいい、この状態においては、僅かな圧力変化や温度変化によつて、密度が大きく変化し、それが物質の溶解能に大きく影響するところから、本発明においては、特に、超臨界ガスが好ましく用いられる。

液化ガスとは、圧力-温度状態図において、飽和蒸気圧線以上の圧力状態にあつて、大気圧下での通常の温度条件では、ガス状であるものをいう。

本発明において、液化ガス又は亜臨界状態を含む超臨界ガスとしては、炭酸ガス、酸化窒素、エタン、プロパン等が用いられるが、特に、炭酸ガスは、不燃性、無害、低廉であり、しかも、臨界温度が31℃、臨界圧力が79.2気圧であつて、取扱いが容易であるうえに、超臨界状態の炭酸ガスは、粘性が小さく、基板の細部までよく浸透して、基板に付着残存している前述したような汚染物質を迅速に溶解し、除去することができるので、本発明において好ましく用いられる。

本発明においては、有機硬化膜を形成した基板からその有機硬化膜を除去するのに用いた有機剝離剤又はその有機剝離剤の成分として用いられる芳香族有機化合物を液化ガス又は亜臨界状態を含む超臨界ガスに配合することができる。

特に、基板に付着残存する有機剝離剤に対しては比較的高い溶解力を有するが、ホトレジスト膜

のような有機硬化膜に対しては、溶解力が比較的小さいような場合に、このように、有機剝離剤又はその成分として用いられている芳香族有機化合物を洗浄助剤（エントレーナー）として液化ガス又は亜臨界状態を含む超臨界ガスに配合することは有用である。

このような芳香族有機化合物としては、特に、限定されるものではないが、好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素のほか、 $\alpha$ -ジクロロベンゼン、フェノール、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルヒドロキシベンゼン等を挙げることができる。

本発明の実施態様によれば、有機硬化膜を有する基板を有機剝離剤に浸漬して、有機硬化膜を除去した後、尚、その有機剝離剤、硬化被膜残渣、その他油脂等の汚染物質が付着している基板を耐圧容器内に仕込み、この容器内に液化ガス又は亜臨界状態を含む超臨界ガスを流通させ、基板に接触させることによつて、上記汚染物質は、上記ガスに溶解され、かくして、基板が洗浄されて、清

浄にされる。

前述したように、液化ガス又は亜臨界状態を含む超臨界ガスに有機剝離剤又はその成分である芳香族化合物を配合したときは、かかるガスを基板に接触させた後、次いで、そのような有機剝離剤や芳香族化合物を含まないガスのみを基板に接触させる。

このように、基板にガスを接触させた後、汚染物質を含有するガスは、その圧力を低減するか、又は昇温することによつて、ガスのそれら汚染物質や有機剝離剤に対する溶解力が著しく低減するので、ガスから汚染物質を容易に分離することができると共に、ガスを冷却し、液化して、循環再使用することもできる。尚、ガスに剝離剤を配合した場合は、汚染物質や有機剝離剤を分離する際の上記圧力や温度条件を適当に選ぶことによつて、有機剝離剤を一定割合にて保持させたまま、ガスを回収することもできる。

本発明において、液化ガス又は亜臨界状態を含む超臨界ガスに基板を接触させるに際して、温度

は、 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、圧力は、 $10 \sim 500 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $40 \sim 300 \text{ kg/cm}^2$ の範囲である。また、接触時間は、通常、 $2 \sim 15$ 分間が適当である。

以下に、超臨界炭酸ガスを用いる場合を例として、図面に基づいて本発明を説明する。

第1図は、本発明の方法を実施するための装置構成の一例を示し、炭酸ガスシリンダー1から供給された炭酸ガスは、加熱器2及び加圧器3を経て超臨界状態とされ、例えば、有機硬化膜を有機剝離剤で処理して除去した後の半導体ウエハーが仕込まれている洗浄槽としての耐圧容器4に連続して供給され、半導体ウエハーは、ここで、超臨界炭酸ガスに接触されて洗浄される。

超臨界炭酸ガスは、耐圧容器を経て減圧弁5にて減圧された後、分離槽6に導かれて、それが含有する剝離剤、ホトレジスト膜残渣、その他の汚染物質が槽底から分離されて、系外に放出される。

また、有機剝離剤を超臨界炭酸ガスに配合するために、ポンプ7及び弁8を備えた管系9にて剝

離剤槽10が超臨界炭酸ガス管11に接続されていてもよい。剝離剤は、この管系によつて、超臨界炭酸ガスにおいて所定の温度を有するように、超臨界炭酸ガスに混合される。

第2図は、本発明の方法を実施するための装置構成の別の一例を示し、炭酸ガスが循環再使用される。即ち、炭酸ガスシリンダー21から供給された炭酸ガスは、第1図の場合と同様に、加圧器22及び加熱器23を経て超臨界状態とされ、耐圧容器24に供給され、半導体ウエハーと接触して、それを洗浄した後、減圧弁25及び分離槽26を経て、コンデンサー27にて冷却液化された後、炭酸ガスシリンダー21に戻される。

#### 発明の効果

本発明の方法によれば、このように、有機硬化膜が形成された基板を有機剝離剤に浸漬し、有機硬化膜を剝離させた後、液化ガス又は亜臨界状態を含む超臨界ガスに上記基板を接触させて、基板に付着している上記剝離剤、有機硬化膜の剝離残渣及びその他の汚染物質を除去するので、液化ガ

ス又は亜臨界状態を含む超臨界ガスを用いて、直接に有機硬化膜を除去する方法に比べて、極めて短時間に基板上の有機硬化膜を除去することができるうえに、基板に付着している上記剥離剤、有機硬化膜の剥離残渣及びその他油脂等の汚染物質をも完全に除去することができる。

更に、本発明の方法によれば、種々の汚染物質を含む液化ガス又は亜臨界状態を含む超臨界ガスは、圧力を低減させたり、或いは温度を上昇せたりすることによつて、ガスからそれら汚染物質を容易に分離し、ガスを再生することができるので、その洗浄効果を損なうことなく、再使用することができる。

また、本発明によれば、トリクレン、パークレン、二塩化エチレン等の塩素系有機溶剤やフロンによる洗浄を要せず、環境汚染を招くおそれもない。

本発明の方法は、ガリウム、ヒ素等の化合物半導体ウエハーの洗浄にも好適に適用することができる。

#### 実施例 2

厚さ  $1\mu\text{m}$  のホトレジスト膜を有するパターンエッチングが終了したシリコンウエハー 500 枚を実施例 1 と同じ有機剥離剤（東京応化工業製剥離液 710）に  $100^\circ\text{C}$  で 2 分間浸漬した後、シリコンウエハーを剥離剤及びホトレジスト膜の一部が付着したまま、第 2 図に示したような内容積  $50\text{L}$  の耐圧容器 24 に仕込み、そこに  $40^\circ\text{C}$ 、 $120\text{kg}/\text{cm}^2$  の超臨界炭酸ガスを流通させた。

耐圧容器から流出する超臨界炭酸ガスは、減圧弁 25 にて  $50\text{kg}/\text{cm}^2$  まで減圧し、分離槽 26 にて剥離剤、ホトレジスト膜残渣等の汚染物質を分離した。炭酸ガスは、再びコンデンサー 25 で液化した後、炭酸ガスタンク 21 に戻し、再びポンプ 22 にて耐圧容器 24 に送り込んだ。

以上の操作を繰り返して、超臨界炭酸ガスを 10 分間循環させた。その後、500 枚のシリコンウエハーを耐圧容器から取り出し、品質検査をしたところ、従来のフロン洗浄と同様の洗浄効果が得られたことが確認された。

#### 実施例

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

#### 実施例 1

厚さ  $1\mu\text{m}$  のホトレジスト膜を有するパターンエッチングが終了したシリコンウエハーを  $0^\circ\text{C}$  ジクロロベンゼン、フェノール及びアルキルベンゼンスルホン酸を含有する有機剥離剤（東京応化工業製剥離液 710）に  $100^\circ\text{C}$  で 3 分間浸漬した後、第 1 図に示したような耐圧容器 4 に仕込み、そこに  $40^\circ\text{C}$ 、 $100\text{kg}/\text{cm}^2$  の超臨界炭酸ガスを 10 分間流通させた。

耐圧容器から流出する超臨界炭酸ガスは、減圧弁 5 にて減圧し、分離槽 6 にて剥離剤、ホトレジスト膜残渣等の汚染物質を分離した後、系外に放出した。

超臨界炭酸ガスの流通を止めて、耐圧容器から取り出したウエハーを検査したところ、ウエハーには剥離剤が全く残存しないことが確認された。

#### 実施例 3

実施例 1 と同じパターンエッチングが終了したシリコンウエハー 10 枚を実施例 1 と同じ有機剥離剤に  $100^\circ\text{C}$  で 1 分間浸漬した後、シリコンウエハーを剥離剤及びホトレジスト膜の一部が付着したまま、第 1 図に示したような耐圧容器 4 に仕込んだ。

炭酸ガスに対して、濃度が 1 重量%となるように、管系 9 を介して上記剥離剤を混合した  $40^\circ\text{C}$ 、 $200\text{kg}/\text{cm}^2$  の超臨界炭酸ガスを上記耐圧容器 4 に 3 分間流通させた。

耐圧容器から流出する超臨界炭酸ガスは、減圧弁 5 にて  $50\text{kg}/\text{cm}^2$  まで減圧し、分離槽 6 にて剥離剤、ホトレジスト膜残渣等の汚染物質を分離し、炭酸ガスは、系外に放出した。

剥離剤の供給を停止し、その後、5 分間、超臨界炭酸ガスのみで耐圧容器 4 内のシリコンウエハーを洗浄した。このシリコンウエハーを耐圧容器 4 から取り出し、品質検査をしたところ、シリコンウエハーには、剥離剤やホトレジスト膜残渣

等の汚染物質が全く残存しないことが確認された。

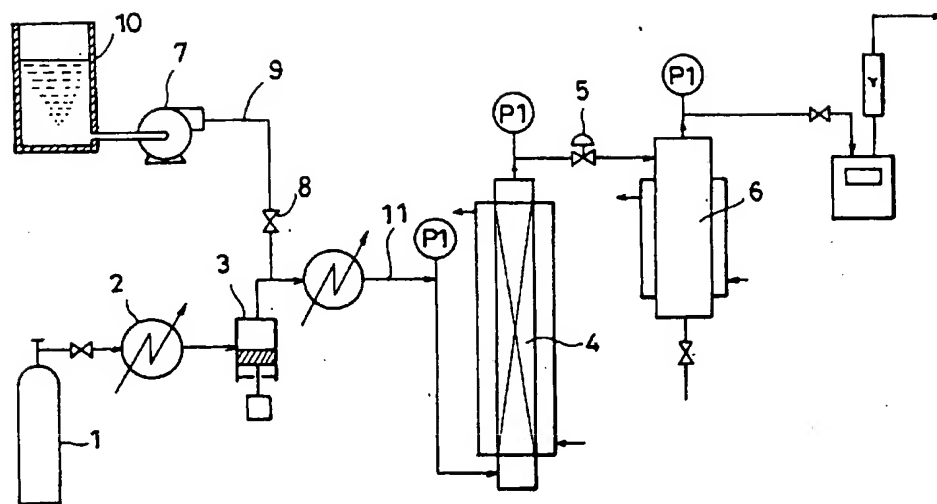
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の方法を実施するための装置構成の一例を示し、第2図は、炭酸ガスを循環再使用する本発明の方法を実施するための装置構成の別の一例を示す。

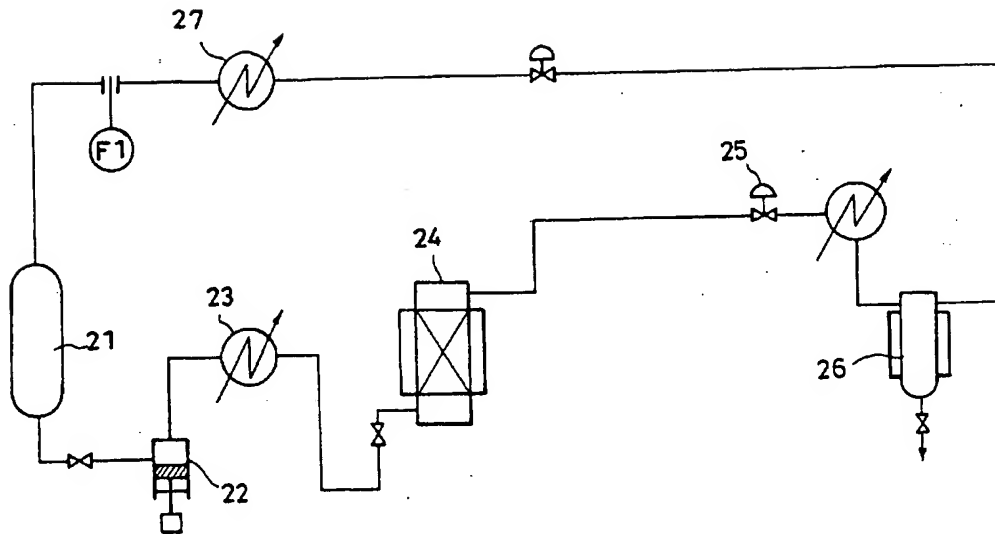
1…炭酸ガスシリンダー、2…加熱器、3…加圧器、4…耐圧容器、5…減圧弁、6…分離槽、10…剥離剤槽、21…炭酸ガスシリンダー、22…加圧器、23…加熱器、24…耐圧容器、25…減圧弁、26…分離槽、27…コンデンサー。

特許出願人 住友精化株式会社  
同 日本電気株式会社  
同 日本電気環境エンジニアリング株式会社  
代理人 弁理士 牧 野 逸 郎

第1図



第2図



第1頁の続き

⑫発明者	奥田	胤明	東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内
⑬発明者	見目	善弘	東京都港区三田1丁目4番28号 日本電気環境エンジニアリング株式会社内
⑭発明者	津崎	真彰	東京都港区三田1丁目4番28号 日本電気環境エンジニアリング株式会社内